

Zur Kenntniss der Merocyanine der Oxythionaphten- und Indoxylreihe

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der

Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

WALTER HOFMANN

aus Guggisberg

Brugg, 1951



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Kenntnis der Merocyanine der Oxythionaphthen- und Indoxylreihe

Verkürzte Fassung der
INAUGURALDISSERTATION

zur
Erlangung der philosophischen Doktorwürde

vorgelegt der
Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
WALTER HOFMANN
aus Guggisberg

Brugg, 1951

DRUCK EFFINGERHOF AG. BRUGG

Genehmigt von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
auf Antrag der

Herren Professoren Dr. R. Wizinger und Dr. H. Erlenmeyer

Basel, den 12. Juni 1951.

Prof. Dr. A. Ostrowski
Dekan

Herrn Walter Hofmann wurde von der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 12. Juni 1951 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel

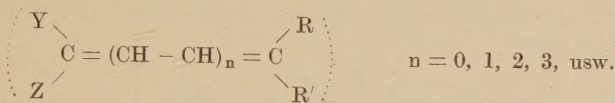
ZUR KENNTNIS DER MEROCYANINE
DER OXYTHIONAPHTEN- UND INDOXYLREIHE

kann eingesehen werden:

1. im Institut für Farbenchemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.

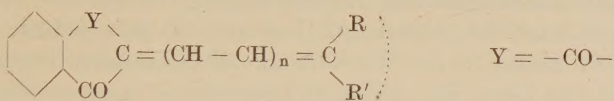
Theoretischer Teil

Unter der Bezeichnung „Merocyanine“ sind in einer Patentschrift der Kodak-Pathé-Gesellschaft (1) eine Reihe von Verbindungen beschrieben worden, die sich, in größerem Zusammenhang betrachtet, durch folgende allgemeine Strukturformel charakterisieren lassen:



In dieser Formel bedeuten Y und Z zwei Gruppen, die zusammen azidifizierend wirken, R und R' zwei Gruppen, die zusammen basizitätsverstärkend wirken. Diese können ringförmig miteinander verknüpft sein, können aber auch frei stehen.

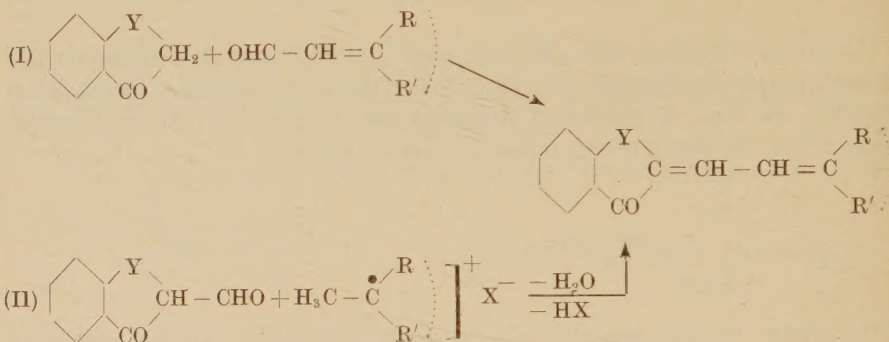
In seiner Dissertation (2) beschrieb K. Tauß Merocyanine der Indandionreihe, also Verbindungen vom Typ



Im Indandion wirken zwei azidifizierende -CO-Gruppen auf das gleiche C-Atom. Uns interessierte nun das Problem, wie die Farbe von Merocyaninen beeinflusst wird, wenn sich am gleichen C-Atom eine azidifizierende und eine basizitätsverstärkende Gruppe befindet. Diese Aufgabe ist so umfassend, daß zu ihrer Lösung die Synthesen einer größeren Anzahl neuartiger Klassen von Merocyaninen erforderlich sind. Wir beschränkten uns auf die Darstellung von Merocyaninen, die den Indandionmerocyaninen noch recht nahe stehen. Wir bauten die zu den von K. Tauß (2) dargestellten Indandionmerocyaninen analogen Oxythionaphtenmerocyanine (Y = -S-) auf, außerdem noch einige Indoxylmerocyanine (Y = -NH-). In beiden Farbstoffklassen wirkt auf das eine Ende des konjugierten Doppelbindungssystems je eine azidifizierende -CO-Gruppe und eine basizitätsverstärkende Gruppe ein; im Fall der Oxythionaphtenmerocyanine ist das schwach basizitätsverstärkende Auxochrom -S- und im Fall der Indoxylmerocyanine das stark basizitätsverstärkende Auxochrom -NH- an die Stelle der zweiten azidifizierenden -CO-Gruppe der Indandionmerocyanine getreten.

Zum Aufbau solcher Verbindungen zeichnen sich zwei Wege ab: Einmal die Kondensation von Oxythionaphten bzw. Indoxyl mit Acroleinderiva-

ten (I), zum zweiten diejenige von Oxythionaphtenaldehyd bzw. Indoxylaldehyd mit Methylcarbeniumsalzen bzw. den entsprechenden Aethylenen (II).

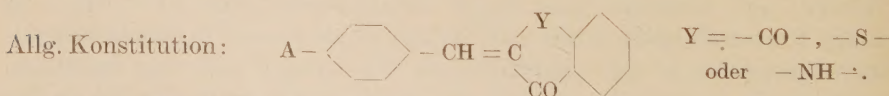


Die Kondensation mit einem Carbeniumsalz verläuft in zwei Stufen. Zunächst erfolgt Kondensation unter Wasserabspaltung, dann Austritt des Säurerestes mit dem dem Oxythionaphten- bzw. Indoxylrest zugehörigen Wasserstoffatom unter Wanderung der Doppelbindung.

Einige einfach gebaute Oxythionaphten- und Indoxylmerocyanine sind bereits bekannt, nämlich einzelne Kondensationsprodukte von aromatischen Aldehyden mit Oxythionaphten und Indoxyl. Es war jedoch notwendig, diese Farbstoffe nochmals darzustellen, um die Lösungsfarben genauer zu ermitteln und vor allem das Absorptionsspektrum auszumessen.

Über die Synthesen der einzelnen Verbindungen sei an dieser Stelle auf den experimentellen Teil hingewiesen. Die Kondensationen boten an und für sich nichts Neues, doch war die Reinigung der Farbstoffe oft mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Der Übersichtlichkeit halber sind im folgenden die neu synthetisierten sowie die schon bekannten Merocyanine in Tabellen angeordnet. Die römischen Zahlen beziehen sich auf die Reihenfolge im experimentellen Teil. Wo nicht anders angegeben, sind die Absorptionsmaxima diejenigen der alkoholischen Lösungen.

Tabelle 1



A bedeutet H- oder ein Auxochrom.

Aktive Komponente

Passive Komponente

Aktive Komponente	Indandion	Oxythionaphten	Indoxyl	
Benzaldehyd	343	432 ^I	470 ^{II}	mμ
Anisaldehyd	382-83	440-42 ^{III}	480 ^{IV}	mμ
p-Dimethylaminobenzaldehyd	487	492-94 ^V		mμ

Die Maxima der Kondensationsprodukte des Indandions sind aus den Dissertationen von H. Sontag (3) und H. P. Kölliker (4) entnommen. Das Benzaloxythionaphten wurde bereits von K. Auwers und F. Arndt (5), das Benzalindoxyl von A. Baeyer (6) synthetisiert. Die Absorptionsspektren wurden jedoch durch uns ausgemessen.

Tabelle 2



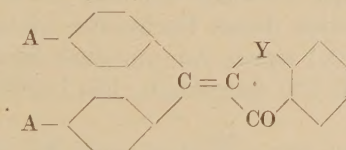
Aktive Komponente

Passive Komponente

	Indandion	Oxythionaphten	
Zimtaldehyd	388	456–58 ^{VI}	m μ
p-Methoxyzimtaldehyd	418–22	470 ^{VII}	m μ
p-Dimethylaminozimtaldehyd	550	520–22	m μ

Der Farbstoff aus Oxythionaphten mit p-Dimethylaminozimtaldehyd wurde von P. Schölly (7) dargestellt. Die Kondensationsprodukte aus Indandion synthetisierten H. Sontag (3) und H. P. Kölliker (4).

Verbindungen des allgemeinen Typus



sind noch wenige bekannt.

Als einziges Vergleichspaar liegen vor das Diphenylmethylenindandion (A=H-, Y=-CO-), das von E. D. Gern (8) dargestellt wurde und das von uns synthetisierte Diphenylmethylenoxythionaphten ^{VIII} (A=H-, Y=-S-). Ersteres absorbiert in Alkohol bei ca. 350 m μ , letzteres bei 442 m μ . Gegenüber den analogen Benzalverbindungen bewirkt das Hinzutreten eines zweiten Phenylrestes einen bathochromen Effekt von 7–10 m μ .

Genügend reichhaltig ist aber nunmehr die Gruppe mit der allg. Konstitution:

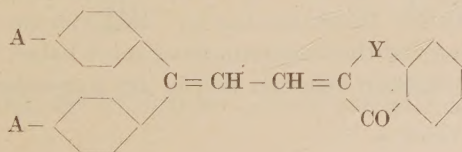
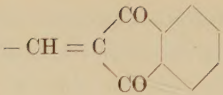
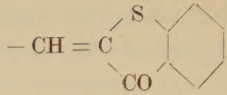
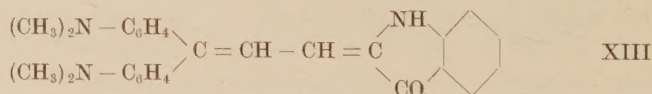


Tabelle 3

			
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	404	464 - 66 ^(A)	m μ
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	442	470 - 72 ^{IX}	m μ
$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{CH}_3\text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	456	480 ^X	m μ
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \\ \diagup \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	556	518 ^{XI}	m μ
$\begin{array}{c} (\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{CH} - \\ \diagup \\ (\text{CH}_3)_2\text{N} - \text{C}_6\text{H}_4 \end{array}$	578	542 ^{XII}	m μ

Die Farbstoffe aus Indandion wurden von K. Tauß (2) synthetisiert. Das Kondensationsprodukt von Diphenylacrolein mit Oxythionaphthen (A) ist von H. R. Reber (9) beschrieben worden. Das entsprechende Monomethoxyderivat (IX) wurde von uns auf beide Arten *) synthetisiert, konnte aber nicht ganz analysenrein erhalten werden. Die Absorptionskurven und Schmelzpunkte der beiden Produkte stimmen jedoch sehr genau überein, so daß an der Konstitution dieses Farbstoffes nicht zu zweifeln ist. Die Dimethoxyverbindung (X) wurde von uns nach Methode II *), von H. R. Reber (9) nach Methode I *) dargestellt. Die beiden Produkte sind identisch.

Zum Vergleich stellten wir außerdem noch den Farbstoff aus Indoxylaldehyd-Natrium mit Tetramethyldiaminodiphenyläthylen dar:



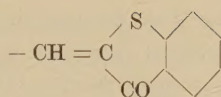
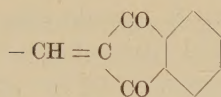
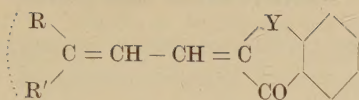
Sein Maximum liegt bei 552-54 m μ . Es wurde mit dem Natriumsalz kondensiert, weil dieses besser zu erhalten ist als der Indoxylaldehyd selbst.

In den bisher angeführten Beispielen befinden sich an einem Ende der ungesättigten Kette isolierte Arylreste. K. Tauß (2) hat nun auch noch eine größere Anzahl von Indandionmerocyaninen beschrieben, in denen als Endglieder auxochromhaltige Ringsysteme vorhanden sind. Die entsprechenden Oxythionaphthenmerocyanine haben wir ebenfalls aufgebaut. Beide Körperklassen befinden sich in der folgenden Tabelle.

*) Vgl. S. 4.

Tabelle 4

Allg. Konstitution:



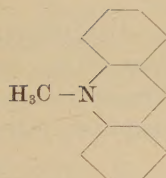
a)



480

496 ^{xiv}

m μ

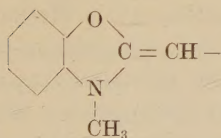


625

572-74 ^{xv}

m μ

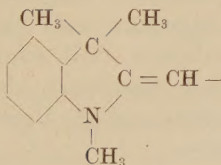
b)



470 *

524 ^{xvi}

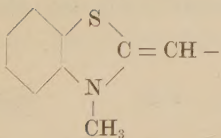
m μ



495

532-34 ^{xvii}

m μ

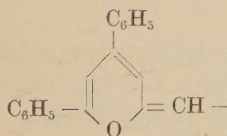


508 *

554 ^{xviii}

m μ

c)



615

605-10 ^{xix}

m μ

*) Diese Werte beziehen sich nicht auf die N-Methyl-, sondern auf die N-Aethylverbindungen.

Konstitution und Farbe

Bei der Synthese der Oxythionaphtenmerocyanine der Tabelle 1 sowie der Anfangsglieder der andern Tabellen ergab sich, daß ganz allgemein die Oxythionaphtenmerocyanine tiefer farbig sind als die Indandionmerocyanine. Der Ringschluß mit -S- bewirkt also einen bathochromen Effekt. Die wenigen Beispiele mit -NH- Ringschluß, also die Indoxylmerocyanine, zeigen gegenüber der Oxythionaphtenreihe nochmals eine Farbvertiefung.

Vergleicht man aber die in den Tabellen 1-4 zusammengestellten Absorptionsmaxima unter sich etwas genauer, so macht man die interessante Feststellung, daß sich die Werte der Indandionmerocyanine durch die Einführung der Auxochrome $\text{CH}_3\text{O-}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{N-}$ sowie durch die Verlängerung der Kette den analogen der Oxythionaphtenmerocyanine rasch nähern, ja sogar dieselben überholen, so daß das System mit -CO- Ringschluß tiefer farbig wird als dasjenige mit -S-.

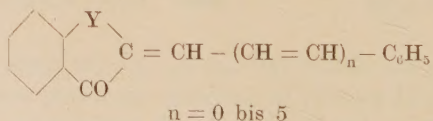
Wie aus Tabelle 1 ersichtlich ist, beträgt beim Indandion die Differenz von Benzaldehyd zu Anisaldehyd $40\text{ m}\mu$, beim Oxythionaphten $10\text{ m}\mu$ und beim Indoxyl ebenfalls $10\text{ m}\mu$; von Anisaldehyd zu p-Dimethylaminobenzaldehyd beim Indandion rund $100\text{ m}\mu$, beim Oxythionaphten jedoch nur rund $50\text{ m}\mu$.

In Tabelle 2 finden wir bereits den ersten Fall der Überholung. Während nämlich beim Kondensationsprodukt aus Indandion mit p-Methoxyzimtaldehyd das Maximum bei $422\text{ m}\mu$ liegt und bei demjenigen mit Oxythionaphten bei $470\text{ m}\mu$, liegt das Maximum mit p-Dimethylaminozimtaldehyd beim Indandion bei $550\text{ m}\mu$ und beim Oxythionaphten bei $522\text{ m}\mu$. Der Sprung von Benzaldehyd zu p-Dimethylaminozimtaldehyd beträgt beim Indandion rund $210\text{ m}\mu$, beim Oxythionaphten nur rund $90\text{ m}\mu$.

Wir können diese Befunde dahin zusammenfassen, daß zwar Benzal-oxythionaphten bei wesentlich längeren Wellen absorbiert als Benzalindandion, daß aber ersteres auf Auxochrome sowie auf die Verlängerung der Vinylenkette schwächer anspricht als letzteres.

Der gleichen Erscheinung begegnete H. Sontag (3), der die Verbin-

dungen



$n = 0 \text{ bis } 5$

untersuchte.

Auch hier wirkt die Verlängerung der Vinylenkette der Oxythionaphtenreihe schwächer bathochrom. Benzalindandion hat $\lambda_{\text{max.}}$ $343\text{ m}\mu$, Benzal-oxythionaphten $432\text{ m}\mu$ ($n=0$), bei $n=5$ aber hat die Indandionreihe die Oxythionaphtenreihe eingeholt. Beide Verbindungen zeigen $\lambda_{\text{max.}}$ $508\text{ m}\mu$.

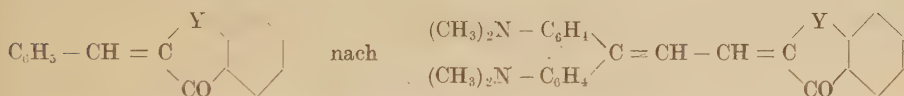
Auch bei den in Tabelle 3 angeführten Farbstoffen liegen die Verhältnisse ganz ähnlich.

Einige Fälle, wo die Indandionreihe die Oxythionaphtenreihe ebenfalls überholt, finden wir auch in Tabelle 4. Während bei den Xanthenderivaten dasjenige mit Oxythionaphten (XIV) noch tiefer farbig ist als mit Indandion, so ist in der Acridinreihe schon das Umgekehrte der Fall (Tabelle 4a).

Bei den Farbstoffen der Tabelle 4b sehen wir immerhin, daß die Differenz der Absorptionsmaxima zwischen dem Anfangs- und Endglied in der Indandionreihe 38 $m\mu$ beträgt, in der Oxythionaphtenreihe bloß 30 $m\mu$. Auch hier steilen wir also fest, daß das Oxythionaphtensystem schwächer auf Auxochrome anspricht als das Indandionsystem.

Auch bei den Diphenylpyranmerocyaninen (Tabelle 4c) hat das Indandionderivat mit λ max. 615 $m\mu$ das Oxythionaphtderivat (XIX) mit 605–10 $m\mu$ ebenfalls überholt.

Das Benzalindoxyl, das einfachste Indoxylmerocyanin, absorbiert bei noch längeren Wellen als Benzaloxxythionaphten, spricht aber auf Auxochrome und Verlängerung der Vinylenkette noch schwächer an als dieses. Dies zeigt sich beim Übergang der Verbindung vom Typus



In der Indandionreihe beträgt der bathochrome Effekt 235 $m\mu$, in der Oxythionaphtenreihe stürzt er ab auf 110 $m\mu$ und ist schließlich in der Indoxylreihe nur noch 82 $m\mu$.

Wir haben also in diesen Merocyaninen Systeme kennen gelernt, die auf Auxochrome und Verlängerung der Vinylenkette verschieden stark ansprechen.

Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß bei einzelnen der neu hergestellten Merocyaninen, ähnlich wie bei manchen Indandionmerocyaninen, die Lösungsfarbe mit der Art des Lösungsmittels stark variieren kann. So variiert z. B. die Farbe des Kondensationsprodukts von Oxythionaphtenaldehyd mit Tetramethyldiaminodiphenyläthylen (XII) von orange bis blautrot.

Experimenteller Teil

I. Kondensation von Oxythionaphten mit Benzaldehyd.

0,3 g Oxythionaphten (10) und 0,21 g Benzaldehyd werden in 2 cc Alkohol durch Erwärmen auf dem Wasserbad in Lösung gebracht. Zu dieser Lösung gibt man ca. 6 Tropfen konz. HCl, wobei das Kondensationsprodukt momentan kristallin ausfällt. Umkristallisieren aus Alkohol. Orange, glänzende Nadeln. Smp. 132 °.

Unlöslich in Wasser; mäßig löslich in Ligroin, Äther; gut in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Chloroform, Alkohol, Methanol, Pyridin, Eisessig. Farbe der Lösungen zitronengelb bis dunkelgelb. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge beim Kochen weitgehend entfärbt, mit Eisessig kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück. In konz. Schwefelsäure karminrot.

II. Kondensation von Indoxylcarbonsäure mit Benzaldehyd.

Man erwärmt 7 Teile Indoxylcarbonsäure (11) mit 10 Teilen Benzaldehyd auf 120°. Nachdem die CO₂-Entwicklung beendet ist, wird der überschüssige Benzaldehyd mit Wasserdampf abgeblasen. Das rote Öl wird aus Äther durch Kochen mit Tierkohle umkristallisiert. Orange gelbe Nadeln. Smp. 175–76°.

Unlöslich in Wasser; gut löslich in den üblichen Lösungsmitteln mit gelber bis oranger Farbe. In Äther stark gelbgrüne Fluoreszenz. Mit alkoholischer Natronlauge verändert sich die Farbe nach grün, die ursprüngliche Farbe kehrt beim Ansäuern wieder zurück. In konz. Schwefelsäure tiefrot.

III. Kondensation von Oxythionaphten mit Anisaldehyd.

Zu einer warmen Lösung von 0,45 g Oxythionaphten und 0,41 g Anisaldehyd in 2 cc Alkohol werden ca. 8 Tropfen konz. HCl gegeben. Das Kondensationsprodukt fällt sofort aus. Umkristallisieren aus Alkohol. Gelbe, glänzende Nadeln. Smp. 158–59°.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich I. Farbe der Lösungen zitronengelb bis dunkelgelb. Die alkoholische Lösung wird beim Kochen mit Natronlauge weitgehend entfärbt, beim Ansäuern kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück. In konz. Schwefelsäure blautichig rot.

C ₁₆ H ₁₂ O ₂ S	Ber. C 71,60	H 4,51 %	Gef. C 71,68	H 4,53 %
--	--------------	----------	--------------	----------

IV. Kondensation von Indoxylcarbonsäure mit Anisaldehyd.

Eine Lösung von 1,77 g Indoxylcarbonsäure und 1,36 g Anisaldehyd in 5 cc Eisessig wird 15 Minuten unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten wird das Kondensationsprodukt durch Eingießen in Wasser ausgefällt. Umkristallisieren aus Methanol. Gelborange, glänzende Blättchen. Smp. 181°.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich I. Farbe der Lösungen gelb bis gelborange, teilweise mit gelbgrüner Fluoreszenz. Die alkoholische Lösung wird beim Kochen mit alkoholischer Natronlauge gelbgrün, die Farbe kehrt mit Säure wieder zurück. In konz. Schwefelsäure orangerot.

C ₁₆ H ₁₃ O ₂ N	Ber. C 76,50	H 5,18 %	Gef. C 76,32	H 4,97 %
--	--------------	----------	--------------	----------

V. Kondensation von Oxythionaphten mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd.

Eine Lösung von 0,3 g Oxythionaphten und 0,3 g *p*-Dimethylaminobenzaldehyd in 2 cc Alkohol, wird nach Zugabe von 3 Tropfen konz. HCl 30 Minuten auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert der Farbstoff aus. Umkristallisieren aus Alkohol. Stahlblaue Blättchen mit metallischem Oberflächenglanz. Smp. 171°.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich I. Lösungsfarben zitronengelb bis orange. Bei Zugabe von Wasser vertieft sich die Farbe der Pyridinlösung nach orangerot. In konz. Schwefelsäure violett.

$C_{17}H_{15}ONS$	Ber. C 72,55	H 5,38 %	Gef. 72,59	H 5,37 %
-------------------	--------------	----------	------------	----------

VI. Kondensation von Oxythionaphten mit Zimtaldehyd.

0,61 g Oxythionaphten und 0,53 g Zimtaldehyd werden in 2 cc Alkohol gelöst. Zu der heißen Lösung fügt man ca. 3 Tropfen Piperidin und erhitzt 30 Minuten auf dem Wasserbad. Die heiße Reaktionslösung wird schnell abgekühlt, mit etwas Äther überschichtet, während einigen Minuten stehen gelassen und abgesaugt. Umkristallisieren aus Alkohol. Orange, glänzende Nadeln. Smp. 143–44°.

Löslichkeitsverhältnisse und Lösungsfarben ähnlich I. In konz. Schwefelsäure stark blautichig karminrot.

$C_{17}H_{12}OS$	Ber. C 77,22	H 4,58 %	Gef. C 77,38	H 4,75 %
------------------	--------------	----------	--------------	----------

VII. Kondensation von Oxythionaphten mit *p*-Methoxyzimtaldehyd.

Analog VI aus 0,3 g Oxythionaphten und 0,32 g *p*-Methoxyzimtaldehyd. Orange, glänzende Nadeln aus Alkohol. Smp. 185°.

Löslichkeitsverhältnis ähnlich I. Lösungsfarben zitronengelb bis gelborange. In Pyridin + Wasser orange, in konz. Schwefelsäure blaukarminrot.

$C_{18}H_{14}O_2S$	Ber. C 73,42	H 4,80 %	Gef. C 73,60	H 5,05 %
--------------------	--------------	----------	--------------	----------

VIII. Kondensation von Oxythionaphten mit Benzophenondichlorid.

0,5 g wasserfreies Chlorzink werden mit 1,2 g Benzophenondichlorid auf dem Wasserbad erwärmt, bis alles zu einer braungelben Masse erstarrt ist. Dann nimmt man in 25 cc Chlorbenzol auf, fügt 0,76 g Oxythionaphten zu und kocht 2 Stunden unter Rückfluß. Die Lösung wird warm filtriert, das Filtrat mit etwas Wasser versetzt und das Chlorbenzol mit Wasserdampf abgeblasen. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsprodukt fest. Man nimmt in 20 cc siedendem Eisessig auf, filtriert, engt auf das halbe Volumen ein und läßt auskristallisieren. Umkristallisieren aus Alkohol. Orange, glänzende Kristalle. Smp. 162–63°.

Löslichkeitsverhältnisse und Lösungsfarben ähnlich I. In konz. Schwefelsäure grün.

$C_{21}H_{14}OS$	Ber. C 80,21	H 4,49 %	Gef. C 80,24	H 4,59 %
------------------	--------------	----------	--------------	----------

IX. Kondensation von Oxythionaphtenaldehyd mit Anisylphenyläthylen.

1 g Borsäure wird unter vorsichtigem Erwärmen in 50 cc Essigsäureanhydrid gelöst, 0,9 g Oxythionaphtenaldehyd (12) und 1 g Anisylphenyläthylen zugefügt und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten gießt man die gelb-

rote Lösung in Wasser. Der Farbstoff scheidet sich nach einigen Stunden als rotes Öl ab. Das Wasser wird abdekantiert und das Öl in Alkohol aufgenommen. Nach mehrmaligem Dekantieren der alkoholischen Lösung von dem sich immer wieder abscheidenden Öl, erhält man schließlich ein rotorangefarbenes Pulver. Da dieses nicht ganz analysenrein erhalten werden konnte, wurde der Farbstoff noch nach der andern Methode dargestellt, indem 0,75 g Oxythionaphthen und 1,2 g Anisylphenylacrolin in 5 cc Eisessig während 1 Stunde auf dem Wasserbad erhitzt wurden. Durch die gleiche Behandlung wie eben erwähnt, resultierte das selbe Pulver. Die beiden Substanzen sintern zwischen 70 und 80°.

Unlöslich in Wasser; gut löslich mit orangegeletter Farbe in den üblichen Lösungsmitteln. In konz. Schwefelsäure violett.

X. Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit Dianisyläthylen.

0,18 g Oxythionaphthaldehyd und 0,24 g Dianisyläthylen werden in 8 cc Eisessig gelöst, die Lösung mit 3 Tropfen konz. HCl versetzt und 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten wird aus Eisessig umkristallisiert. Hellrote Nadeln. Smp. 124°.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich I. Farbe der Lösungen gelb bis orangerot. In konz. Schwefelsäure blauviolett.

$C_{25}H_{20}O_8S$ Ber. C 74,96 H 5,04 S 8,01 % Gef. C 74,95 H 5,15 S 7,98 %

XI. Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit *p*-Dimethylaminodiphenyläthylen.

0,36 g Oxythionaphthaldehyd und 0,45 g *p*-Dimethylaminodiphenyläthylen werden in 10 cc Essigsäureanhydrid gelöst und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Der Farbstoff wird durch Eingießen in Wasser ausgefällt. Umkristallisieren aus Eisessig. Dunkelgrüne Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz. Smp. 178°.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich I. Farbe der Lösungen gelb bis karminrot (Pyridin), in Pyridin + Wasser intensiv violett. In konz. Schwefelsäure violett. λ max. ist: in Tetrachlorkohlenstoff 498 m μ , Benzol 502-04 m μ , Chloroform 512 m μ , Pyridin 518-20 m μ , Pyridin + 10 % Wasser 526-28 m μ .

$C_{25}H_{21}ONS$ Ber. C 78,28 H 5,52 % Gef. C 78,08 H 5,44 %

XII. Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit Tetramethyldiaminodiphenyläthylen.

0,18 g Oxythionaphthaldehyd und 0,26 g Tetramethyldiaminodiphenyläthylen werden in 6 cc Eisessig gelöst und 1½ Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten kristallisiert der Farbstoff aus. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Dunkelgrüne Nadeln mit metallischem Oberflächenglanz. Smp. 245°.

Unlöslich in Wasser; schlecht löslich in Ligroin, Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Alkohol, Methanol (orange bis lilarot); gut in Benzol, Chloroform, Pyridin, Eisessig (blutrot bis rotviolett). Die Farbe der Pyridinlösung schlägt bei Zugabe von Wasser nach blaurot um. In konz. Schwefelsäure rot mit olivgrünem Ablauf. λ max. ist: in Tetrachlorkohlenstoff 518 m μ , Benzol 524 m μ , Chloroform 532-34 m μ , Pyridin 540 m μ , Pyridin + 10 % Wasser 548-50 m μ .

$C_{27}H_{26}ON_2S$ Ber. C 76,01 H 6,15 % Gef. C 75,84 H 6,25 %

XIII. Kondensation von Indoxylaldehyd-Natrium mit Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen.

0,37 g Indoxylaldehyd-Natrium (12) und 0,53 g Tetramethyldiaminodiphenyl-äthylen werden in 5 cc Eisessig gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbad erhitzt. Der Farbstoff wird durch Eingießen in Wasser ausgefällt. Umkristallisieren aus Alkohol. Grün-schwarzes Pulver. Sinterp. ca. 170 °.

Unlöslich in Ligroin und Wasser; schlecht in Äther; mäßig in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol (rotorange); gut in Chloroform, Alkohol, Methanol, Pyridin, Eisessig (rot bis violett). In konz. Schwefelsäure dunkelrot. Die alkoholische Lösung wird auf Zusatz von Natronlauge rot, beim Ansäuern kehrt die ursprüngliche Farbe wieder zurück. λ max. ist: in Benzol 400 und 525 m μ , Pyridin 410 und 544 m μ , Pyridin + 10 % Wasser 420 und 554 m μ .

$C_{27}H_{27}ON_3$ Ber. C 79,17 H 6,65 N 10,27 % Gef. C 78,89 H 7,03 N 9,83 %

XIV. Kondensation von Oxythionaphtenaldehyd mit 9-Methylxanthyliumperchlorat.

0,89 g Oxythionaphtenaldehyd und 1,47 g 9-Methylxanthyliumperchlorat werden in 20 cc Essigsäureanhydrid gelöst und 10 Minuten unter Rückfluß gekocht. Beim Erkalten kristallisiert das Perchlorat des Oxythionaphtenxanthyliumdime-thins aus. Letzteres erhält man durch kurzes Kochen des Perchlorats in Pyridin. Durch Versetzen der Pyridinlösung mit Wasser, wird der Farbstoff erhalten. Umkristallisieren aus Eisessig. Dunkelrote Kristalle mit grünem, metallischem Oberflächen-glanz. Smp. 232 °.

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich XIII. Lösungs-farben gelb bis rot mit violett-em Ablauf (Eisessig). Die orangerote Pyridinlösung schlägt bei Zugabe von Wasser nach rot mit violett-em Ablauf um. In konz. Schwefelsäure intensiv dunkelrot. λ max. ist: in Tetrachlorkohlenstoff 488-92 m μ , Benzol 490 m μ , Chloroform 496-98 m μ , Pyridin 500-02 m μ , Pyridin + 10 % Wasser 502 m μ .

$C_{27}H_{14}O_2S$ Ber. C 77,93 H 3,98 % Gef. C 77,87 H 4,00 %

Das Perchlorat, das bei der Kondensation ausfällt, wird aus Essigsäureanhydrid umkristallisiert. Dunkelgrüne, metallischglänzende Kristalle. Zersp. 173-74 °.

Die üblichen Lösungsmittel spalten mehr oder weniger in Überchloresäure und freies Dimethin auf. In konz. Schwefelsäure rot, beim Verdünnen mit nur wenig Wasser wird die Lösung blau, mit mehr Wasser schlägt die Farbe nach orange um. λ max. in Alkohol + 5 % 20 %iger Perchloresäure 500 m μ .

$C_{23}H_{15}O_6ClS$ Ber. C 60,71 H 3,32 % Gef. C 60,61 H 3,68 %

XV. Kondensation von Oxythionaphtenaldehyd mit 9,10-Dimethylacridinium-methylsulfat.

Zu einer Lösung von 0,54 g Oxythionaphtenaldehyd und 0,96 g 9,10-Dimethylacridiniummethylsulfat in 20 cc Pyridin gibt man ca. 5 Tropfen Essigsäureanhydrid und kocht 10 Minuten unter Rückfluß. Ausfällen durch Eingießen in Wasser. Umkristallisieren aus Pyridin, indem man in der Siedehitze wenig Wasser zutropft und erkalten läßt. Dunkelgrüne, verfilzte Nadelchen. Smp. ca. 202 ° (unter Zers.).

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich I. Lösungs-farben karminrot bis blauviolett. Die rotviolette Pyridinlösung wird beim Verdünnen mit Wasser blauviolett. In konz. Schwefelsäure orangerot. λ max. ist: in Tetrachlorkohlenstoff 542-44 m μ , Benzol

550-52 $m\mu$, Chloroform 562 $m\mu$, Pyridin 568 $m\mu$, Pyridin + 10 % Wasser 578-80 $m\mu$.

$C_{24}H_{17}ONS$ Ber. C 78,43 H 4,67 % Gef. C 78,33 H 4,51 %

XVI. Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit N-Methyl-2-methylbenzoxazolmethylsulfat.

1,42 g Oxythionaphthaldehyd und 2,1 g N-Methyl-2-methylbenzoxazolmethylsulfat werden in 20 cc Essigsäureanhydrid gelöst und 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Das Kondensationsprodukt (ein Gemisch von Oxythionaphthen-N-methylbenzoxazoldimethin und dessen Methylsulfat) fällt durch Einstellen in den Kühl-schrank aus. Das freie Dimethin erhält man durch kurzes Kochen des Rohpro-dukts in Pyridin. Diese Lösung wird unter Turbinieren langsam in Wasser ge-geben. Umkristallisieren aus Alkohol. Dunkelrote, metallglänzende Nadeln. Smp. 242° (unscharf).

Lösungsverhältnisse normal. Lösungsfarben gelb bis gelborange (Eisessig), in Alkohol rotorange mit karminrotem Ablauf. Die orange Pyridinlösung wird mit Wasser rotviolett. In konz. Schwefelsäure blaurot. λ max. ist: in Tetrachlokokhlen-stoff 500 $m\mu$, Benzol 502-04 $m\mu$, Chloroform 514 $m\mu$, Pyridin 518-20 $m\mu$, Pyri-din + 10 % Wasser 524-26 $m\mu$.

$C_{18}H_{13}O_2NS$ Ber. C 70,32 H 4,26 % Gef. C 70,26 H 4,19 %

Zur Darstellung des Perchlorats löst man das oben erhaltene Rohprodukt in Alkohol oder Eisessig auf und versetzt in der Hitze mit ca. 2 cc 20 %iger Perchlör-säure.

Umkristallisieren aus einem Eisessig-Essigsäureanhydrid-Gemisch (1:1). Orangegelbe, glänzende Kristalle. Smp. ca. 232° (unter Zers.).

In den üblichen Lösungsmitteln unlöslich bis sehr schwer löslich mit gelber bis oranger Farbe. In konz. Schwefelsäure weinrot. λ max. in Alkohol - 5 % 20 %iger Perchlorsäure 406-08 $m\mu$.

$C_{18}H_{14}O_6CINS$ Ber. C 52,99 H 3,46 % Gef. C 53,33 H 3,48 %

XVII. Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit 1, 3, 3-Trimethyl-2-methylen-indolin (Fischerbase).

1,8 g Oxythionaphthaldehyd werden in einer Mischung von 1,7 g frisch destil-lierter Fischerbase und 50 cc Essigsäureanhydrid gelöst und die Lösung nach Zu-gabe von 1 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Ausfällen mit Wasser. Umkristallisieren: Lösen in Pyridin. Zugabe von Wasser in der Kälte bis der Farbstoff sich abzusecheiden beginnt, dann wird bis zur völli-gen Klarheit der Lösung erhitzt. Orangerote Kristalle mit metallischem Ober-flächenglanz. Smp. 188-90°.

Löslichkeitsverhältnisse normal. Lösungsfarben gelborange bis orangerot mit violettem Ablauf (Eisessig). Die Farbe der Pyridinlösung vertieft sich bei Zugabe von Wasser nach violettrot. In konz. Schwefelsäure dunkelrot.

$C_{21}H_{19}ONS$ Ber. C 75,62 H 5,75 % Gef. C 75,48 H 5,61 %

XVIII. Kondensation von Oxythionaphthaldehyd mit N-Methyl-2-methylbenz-thiazolmethylsulfat.

Analog XVI aus 0,89 g Oxythionaphthaldehyd und 1,38 g N-Methyl-2-methyl-benzthiazolmethylsulfat. Durch Umkristallisieren aus Pyridin erhält man wie üblich das freie Dimethin. Dunkelrote Nadeln mit violettem Metallglanz. Smp. 278-80°.

Unlöslich in Ligroin, Aether, Wasser; mäßig in Tetrachlorkohlenstoff, Benzol, Alkohol, Methanol; gut in den übrigen Lösungsmitteln. Farbe der Lösungen orange bis karminrot. Die karminrote Pyridinlösung wird mit Wasser violettrot. In konz. Schwefelsäure violettrot.

$C_{18}H_{18}ONS_2$ Ber. C 66,82 H 4,05 % Gef. C 66,92 H 4,11 %

Durch Auflösen des Rohprodukts in Eisessig unter Zugabe von 20 %iger Perchlorsäure erhält man das Perchlorat. Umkristallisieren aus Essigsäureanhydrid. Gelborange Kristalle. Smp. ca. 238–40° (unter Zers.).

Löslichkeitsverhältnisse ähnlich den obigen Perchloraten. In konz. Schwefelsäure weinrot. λ max. in Alkohol + 5 % 20 %iger Perchlorsäure 412–16 m μ .

$C_{18}H_{14}O_5NClS_2$ Ber. C 50,98 H 3,33 % Gef. C 50,68 H 3,50 %

XIX. Kondensation von Oxythionaphtenaldehyd mit 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat.

Eine Lösung von 0,54 g Oxythionaphtenaldehyd und 1,16 g 2-Methyl-4,6-diphenylpyryliumsulfoacetat in 15 cc Eisessig oder Alkohol wird 30 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Das Kondensationsprodukt fällt als Sulfoacetat aus. Das Perchlorat wird wie üblich erhalten. Dieses wird aus Eisessig umkristallisiert. Dunkelgrüne Kristalle mit metallischem Oberflächenglanz. Smp. 227–29° (unter Zers.).

Lösungsfarbe in Eisessig blauviolett, in konz. Schwefelsäure braunrot. λ max. in Alkohol + 5 % 20 %iger Perchlorsäure 590 m μ .

$C_{27}H_{19}O_6ClS$ Ber. C 63,95 H 3,78 % Gef. C 63,87 H 3,86 %

Das Oxythionaphten-4,6-diphenylpyryliumdimethin erhält man aus dem Perchlorat durch Schütteln der alkoholischen Lösung mit etwas Natriumcarbonat. Umkristallisieren aus Alkohol. Dunkelgrüne Blättchen mit messingähnlichem Oberflächenglanz. Smp. ca. 190° (unter Zers.).

Löslichkeitsverhältnisse normal. Farbe der Lösungen violett bis blau. Die alkoholische Lösung schlägt beim Kochen mit Natronlauge nach rot um, die ursprüngliche Farbe kehrt beim Ansäuern nicht wieder zurück. In konz. Schwefelsäure karminrot.

$C_{27}H_{18}O_2S$ Ber. C 79,76 H 4,47 % Gef. C 79,82 H 4,49 %

Literaturverzeichnis

1. Kodak-Pathé-Gesellschaft, 2. Zusatzpatent Nr. 48 226 zu Hauptpatent F. P. 793 722 (1935).
2. K. Tauss, Diss. (Zürich 1944).
3. H. Sontag, Diss. (Basel, im Druck).
4. H. P. Kölliker, Diss. (Basel, im Druck).
5. K. Auwers und F. Arndt, B. 42, 543 (1909).
6. A. Baeyer, B. 16, 2197 (1883).
7. P. Schölly, Diss. (Basel, im Druck).
8. E. D. Gern, Diss. (Zürich 1942).
9. H. R. Reber, Diss. (Basel, im Druck).
10. P. Friedländer, B. 39, 1062 (1906).
11. D. Vorländer und J. v. Pfeiffer, B. 52, 325–26 (1919).
12. P. Friedländer und St. Kielbasinski, B. 44, 3104 ff. (1911).

Curriculum vitae

Am 5. November 1925 wurde ich, Walter Hofmann, in Brugg (Aargau) geboren als Sohn des Buchdruckers Henri Albert Hofmann und der Dorothea geb. Schaich. Ich bin Bürger von Guggisberg (Bern) und protestantischer Konfession.

Nach Absolvierung der Gemeinde- und Bezirksschule Brugg (1933–42) besuchte ich das Maturitätsinstitut Juventus in Zürich. Im Frühling 1945 schloß ich mit dem kantonalen zürcherischen Maturitätszeugnis ab. Anschließend immatrikulierte ich mich an der Universität Zürich, wo ich mich dem Studium der Chemie als Hauptfach, physikalischen Chemie, Physik, Mathematik, Zoologie und Nationalökonomie als Nebenfächer widmete.

Nachdem ich im Herbst 1948 das erforderliche Pensum in anorganischer und organischer Chemie erfüllt hatte, verließ ich Zürich und immatrikulierte mich an der Universität Basel. Nebst dem organischen Vollpraktikum und dem Färbereipraktikum besuchte ich hier weitere Vorlesungen.

Die Dissertation entstand unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. R. Wizinger am Institut für Farbenchemie der Universität Basel während der Zeit vom Herbst 1948 bis Herbst 1950.

Tag der mündlichen Prüfung: 28. Juni 1951.

